

Herbicide compsns. - contg. N-(1-(thienyl)ethyl)-amine derivs. and pyrazole derivs.
Patent Assignee: DAIKIN KOGYO KK

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 1113304	A	19890502	JP 87272355	A	19871028	198923	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 87272355 A (19871028)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 1113304	A		7		

Abstract:

JP 1113304 A

Herbicide compsns. contain (A) at least one N-(1-(thienyl) ethyl)amine derivs of formula (I) and (B) at least one pyrazole derivs. of formula (II) as active component. IN formulae, Z = halogen, lower alkyl or lower alkoxy; n = 0, 1 or 2; R = gp of formula (i) or (ii); (where X and Y = H, opt. branches lower alkyl, opt. branched lower haloalkyl, .opt. branched lower alkoxy; opt. branched lower alkoxymethyl or halogen, except where X = Y = H; X and Y may combine to form a ring), R1 = H or methyl; R2 = gp. of formula (iii) or (iv) or (where L = H or methyl); Q = methyl or Cl; k = 0, 1, 2 or 3.

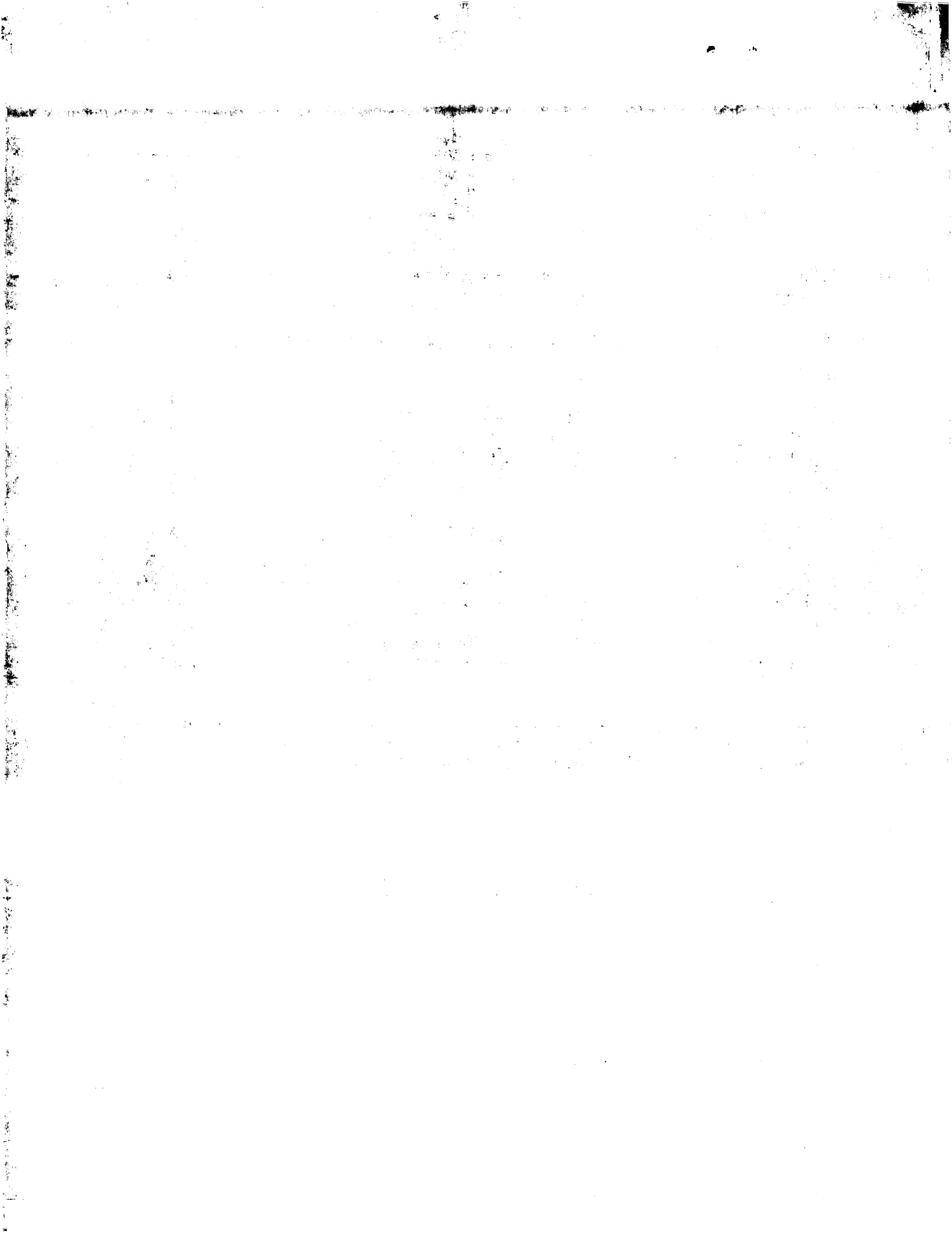
(I) are e.g. N-(2-(2-thienyl)ethyl)-4 isopropyl-benzamide, N-(1-(2-thienyl)ethyl) 4-isopropylbenzamide (I-1), N-(1-(2-thienyl)ethyl)-2 (5-chlorothiophene)carbazide. (II) are e.g., 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3 dimethylpyrazol-5-yl p-toluenesulphonate(II-1), 1,3-dimethyl-4 (2,4-dichloro-3-methyl benzoyl)-5 (4-methylphenacyloxy) pyrazole, 1-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl-5 benzyloxypyrazole.& The applying amt. of (I) is 30-300 g/10 a, and that of (II) is 120-300 g/10 a in the compsn. The compsns. are applied directly or as a granule, a powder, a hydrate, an emulsion or suspension by mixing with solid or liq. carriers, diluents and other adjuvants.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful for exterminating annula weeds with inhibiting and exfoliation of soil surface and the growth of Algae. By combining two active components, herbicidal effectiveness can be synergistic. (I + II; 30 + 210 g/10 a) is 100% herbicidally effective for *Panicum crus-galli*, *Scirpus juncoides*, *Cyperus difformis* L., *Monochilia vaginalis*, *Sagittaria pygmaea* Miq. and Algae without damaging rice, as opposed to 10-100% effective and 60-100% effective when using (I; 30 g/10 a) asnd

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7905379



OK!

(49)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-113304

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月2日

A 01 N 43/56
//(A 01 N 43/56
43:10)

C-7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 除草剤組成物

⑮ 特願 昭62-272355

⑯ 出願 昭62(1987)10月28日

⑰ 発明者 前田 昌彦 大阪府東大阪市菱屋西5丁目7-16
 ⑱ 発明者 原田 武志 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21
 ⑲ 発明者 北原 克彦 京都府京都市左京区北白川東平井町24
 ⑳ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
 ㉑ 代理人 弁理士 青山 葵 外1名

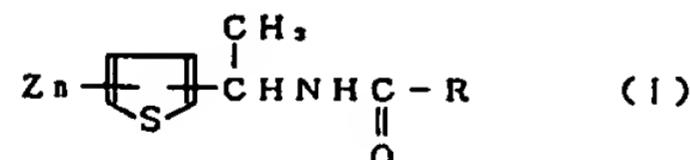
明細書

1. 発明の名称

除草剤組成物

2. 特許請求の範囲

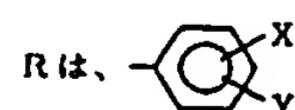
1. 一般式:



[式中、

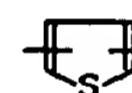
Zは、ハロゲン、低級アルキル基または低級アルコキシ基、

nは、0、1または2、



(但し、XおよびYは、同一または異なり、水素、直鎖もしくは分岐の低級アルキル基（尚、XとYで環を形成してもよい）、直鎖もしくは分岐の低級ハロアルキル基、直鎖もしくは分岐の低級アルコキシ基、直鎖もしくは分岐の低級アルコ

キシメチル基、又はハロゲンであり、XとYとは同時に水素でない。）、または

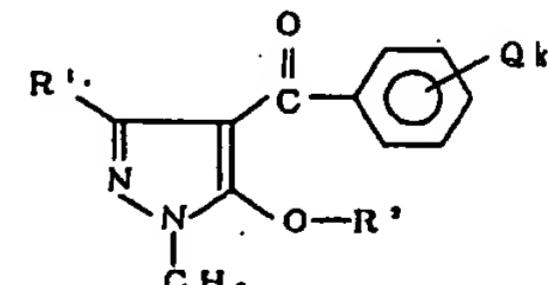


（但し、Zおよびnは前記と同意義。）

を表す。]

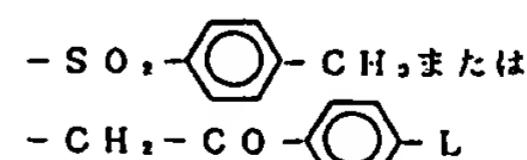
で示されるN-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体の少なくとも一種と

一般式:



[式中、R'は、水素またはメチル基、

R'は、式:



（但し、Lは、水素またはメチル基である。）

で示される基、

Qは、メチル基または塩素

kは、0～3の整数を表す。】

で示されるピラゾール誘導体の少なくとも一種を有効成分として含有する除草剤粗成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、除草剤組成物に関し、更に詳しくは特に稻に薬害を示さない水田除草剤組成物に関する。

〔従来技術〕

これまで多くの水田除草剤が開発使用されてい
るが、その多くは、

- ①稲に低薬害であること、選択性の高いこと
 - ②広い殺草スペクトラムをもつこと
 - ③適期幅の広いこと
 - ④低薬量で効果があること

を目的として開発されて来た。実際、これらの目的をかなりの程度満たす除草剤が開発されている。しかし、畠に低薬害という点を満たす除草剤の開発は、未だ十分とは言えない。

多くの除草剤は、代かきに統く稚苗移植後の薬

剥離や礫類は、特に稻生育の初期に現れることが多く、直播稻のみならず、移植稻もその被害を受ける。

このような表土剥離や藻類の発生を防ぐ除草剤としてトリアジン系除草剤や2-アミノ-3-クロロ-1,4-ナフトキノン(ACN)等が知られているが、トリアジン系除草剤は施用時によっては畠薬害が出る危険性があり、またACNは魚毒性が強い。また、畠種子の発芽に無害で直播用に使用可能なピラゾール系除草剤は、表土剥離や藻類の発生を抑えることが出来ないのみならず、条件によっては、これらを助長することが知られている。また、ピラゾール系除草剤は、一部の広葉雑草への効力が十分でないという欠点を有している。

[発明の目的]

この様な状況下で本発明者らは、一年生雑草に活性を持ち、同時に表土剥離や断根を抑制する効果を有し、しかも灌水(土壤中)直播～植生初期に使用出来る安全性の高い除草剤の開発を目指し

剤を施用することにより、稲と雑草の生育ステージの違いを利用して、稲と雑草間に選択性を賦与しているものが多い。いわゆる初期除草剤といわれるものでも、田植後、除草剤施用日まで3~4日の猶予が必要である。ましてや、直播された稲種子の発芽に影響を及ぼさず安全な薬剤は少なく、いわゆるピラゾール系除草剤が唯一の例外といえる。

一方、近年農家の兼業化は90%にも達している。また国際経済の観点からも、水稲栽培における省力化の技術開発が強く求められ、直播技術、特に湛水直播や湛水土壤中直播技術が取り上げられて来ている。今後ますますその重要度は増すものと考えられる。

湛水(土壤中)直播は、稲種子を本田中で直接発芽させるもので、その発芽の開始は他の雑草と同時であるから、除草剤なしでは、生長の旺盛な雑草により稲の生長は著しい阻害を受ける。また出芽後は、表土剥離による苗の搅乱や、藻類による水温の低下が起り、生育の阻害を受ける。表土

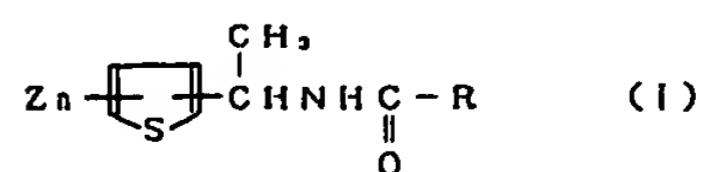
て研究を進めた。

[発明の構成]

その中で、ある種のN-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体とある種のピラゾール誘導体との混合組成物が、表土剥離や藻類抑制効果を含め、それぞれの単用による効果の相加性に加えて対象植物によっては、それぞれの単用からは予想し得なかった相乗効果を示すこと、またピラゾール誘導体の本来有する除草活性が速められ、しかもシャープに発現することを見出し、この知見をもとに灌水(土壤中)直播～初期除草剤として、安全でしかも広い殺草スペクトラムを有する本発明除草剤を完成した。

すなわち、本発明の除草剤組成物は、有効成分として、

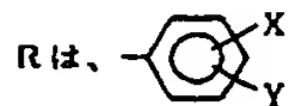
一般式：



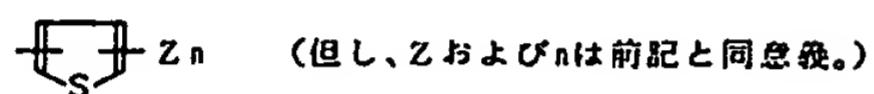
「五中」

Zは、ハロゲン、低級アルキル基または低級アルコキシ基。

nは、0、1または2。



(但し、XおよびYは、同一または異なり、水素、直鎖もしくは分岐の低級アルキル基（尚、XとYで環を形成してもよい）、直鎖もしくは分岐の低級ハロアルキル基、直鎖もしくは分岐の低級アルコキシ基、直鎖もしくは分岐の低級アルコキシメチル基、又はハロゲンであり、XとYとは同時に水素でない。）、または



を表す。]

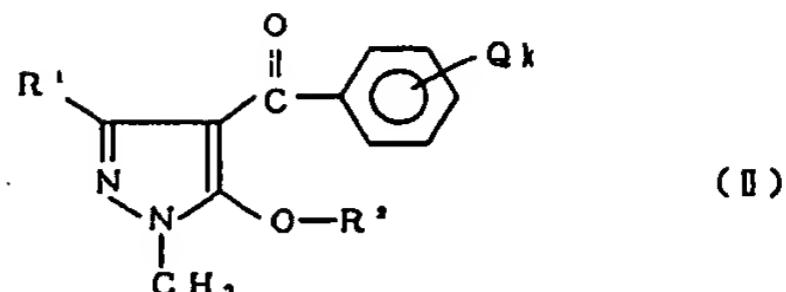
で示されるN-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体の少なくとも一種と

一般式：

一年生イネ科およびヘラオモダカ、ミズガヤツリなどに有効であるが、条件によっては一年生広葉に活性が不安定なことがある。また、表土剥離や藻類の発生を抑えることが出来ない。

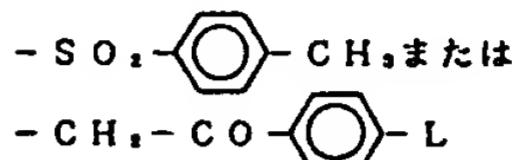
一方、N-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体(I)は新規化合物であり、特願昭61-145472(昭和61年6月21日出願)に、その製法と共に記載され、特許請求されている。この誘導体(I)は、稻には薬害が無く、コナギを除く一年生広葉雑草に活性を示すほか、藻類、表土剥離の発生を抑えることができる。その反面、一年生細葉や多年生雑草に対する効力は劣る。

本発明で使用する新規N-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体(I)は、例えば、以下の反応式に従って製造できる。



[式中、R'は、水素またはメチル基、

R''は、式：



(但し、Lは、水素またはメチル基である。)

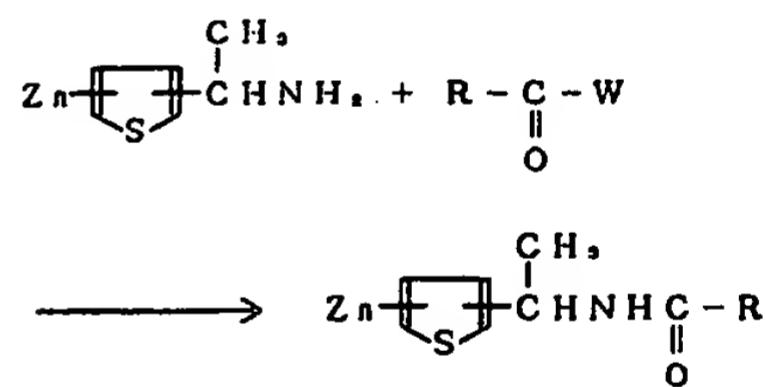
で示される基、

Qkは、メチル基または塩素

kは、0~3の整数を表す。]

で示されるピラゾール誘導体の少なくとも一種を含有する。

ピラゾール誘導体(II)が、除草活性を示すことは知られている(たとえば、特公昭54-36648号公報、同56-28885号公報、同62-19402号公報および特開昭58-185568号公報参照)。ピラゾール誘導体は、主に一



[式中、R、Znおよびnは前記と同意義であり、Wはハロゲンを表わす。]

この反応において、通常、溶媒として、ベンゼン、ジエチルエーテル、クロロホルム、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、受取剤としてトリエチルアミン、ビリジン、N,N,-ジメチルアニリン、N-メチルモルホリンなどを用い、反応温度として-20~50℃が好ましく採用される。

アミン誘導体(I)の好ましい例は次の通りである：

I-1

N-[2-(2-チエニル)エチル]-4-イソブロピルベンズアミド

I - 2

N-[1-(2-チエニル)エチル]-4-イソブロビルベンズアミド

I - 3

N-[1-(2-チエニル)エチル]-2-(5-クロロチオフェン)カルバミド

I - 4

N-[1-(5-クロロ-2-チエニル)エチル]-4-フルオロベンズアミド

I - 5

N-[1-(2-チエニル)エチル]-3-イソブロビルオキシベンズアミド

I - 6

N-[1-(2-チエニル)エチル]-3,5-ジメチルベンズアミド

ビラゾール誘導体(I)の好ましい例は次の通りである:

II - 1

4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イル-パラトルエンスル

重量比は、アミン誘導体(I)が30~300g/10a、ピラゾール誘導体(II)が120~300g/10aの量で施用されるように調節することが好ましい。

本発明の除草剤組成物は、剤形により、このような比のアミン誘導体(I)およびピラゾール誘導体(II)混合物を種々の量で含有することができる。たとえば、粒剤は、有効成分として誘導体混合物を約0.1~30重量%含んでおり、誘導体混合物を粒状の不活性な担体、例えば粒径約0.2~約2mmの粒土に分散させ、適宜、固着剤などを加えることにより製造できる。粉剤は、有効成分として誘導体混合物を約0.1~約20重量%含んでおり、誘導体混合物、固体希釈剤、例えばケイソウ土、タルク、雲母、酸性白土又は石英粉末など、ならびに要すれば補助剤、例えば、吸油剤、滑剤又は安定剤などを微粉碎および混合することにより製造できる。水和剤は、有効成分として誘導体混合物を約10~80重量%含んでおり、誘導体混合物、粘土鉱物などの固体希釈剤およびノ

ホネート

II - 2

1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-]フェナシルオキシピラゾール

II - 3

1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロ-3-メチルベンゾイル)-5-(4-メチルフェナシルオキシ)ピラゾール

II - 4

1-メチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-ベンジルオキシピラゾール

本発明においては、N-[1-(チエニル)エチル]アミン誘導体(I)およびピラゾール誘導体(II)の混合物としてそのまま使用することができるが、通常は除草剤の分野で一般に用いられる固形または液状の担体もしくは希釈剤及び場合により補助剤と混合し、常法により製剤化して使用される。剤形は、従来の除草剤と同じく、粒剤、粉剤、水和剤、乳剤、水性懸濁剤などのいずれでもよい。アミン誘導体(I)とピラゾール誘導体(II)との

ニオン性界面活性剤などの界面活性剤などを充分に粉碎混合することにより製造できる。乳剤は、有効成分として誘導体混合物を約5~80重量%含んでおり、誘導体混合物、有機溶媒、およびアニオン性又はノニオン性界面活性剤などの乳化剤を混合することにより製造できる。水性懸濁剤は、有効成分として誘導体混合物を5~70重量%含んでおり、微粉碎した誘導体混合物、水、および懸濁剤又は分散剤などを混合することにより製造できる。本発明の除草剤組成物は、除草剤としての効力向上を目指して、他の除草剤、例えば2,4-ジクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル; 2,4,6-トリクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系除草剤、2-クロロ-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン; 2-メチルチオ-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン等のトリアジン系除草剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア等の尿素系除草剤、メチル-N-(3,4-ジクロロフェニル)カーバ

メート等のカーバメート系除草剤、S-(4-クロロベンジル)-N,N-ジエチルチオールカーバメート；S-エチル-N,N-ヘキサメチレンチオカーバメート等のチオカーバメート系除草剤、3,4-ジクロロプロピオンアニリド；2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(ブキシメチル)-アセトアニリド等の酸アミド系除草剤、1,1'-ジメチル-4,4-ビスピリジニウムクロライド等のビリジニウム系除草剤、N,N-ビス(ホスホノメチル)-グリシン、S-(2-メチル-1-ペリジルカルボニルメチル)O,O-ジ-n-ブロビルジチオホスフェート等のリン系除草剤、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-ビラゾール-5-イル-p-トルエンスルホネート等のビラゾレート系除草剤、 α,α,α -トリフルオロ-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-p-トルイジン等のトルイジン系除草剤などの混用も可能である。

さらに、本発明の除草剤組成物は必要に応じて殺虫剤、殺線虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤およ

移植した。その後、灌水し、水深3cmの湛水状態にし、田面水が透明になった後、所定薬量の供試化合物水和剤希釈液を各ポットに滴下し、処理した。

供試化合物の調製と処理は次の通り行った。

供試化合物は、25%水和剤（化合物25重量%、ノニオン系界面活性剤15重量%、粘土鉱物60重量%）に製剤後、各処理日に、供試薬量を含む量の水和剤を水10mlに懸濁してピペットにより各ポットに滴下した。

薬剤処理1日後から2cm/日の漏水を3日間行った。試験期間中、水深は常に3cmの湛水状態に調節した。

観察は7日毎を行い、28日後の結果を下記第1表に示す。

除草効果、殺藻効果および水稻への薬害は、目視観察により行い、各効果を下記の0～10の1段階で評価した。

除草効果・殺藻効果	水稻への薬害
(無処理区に対し)	(手取除草区に対し)

び肥料等との混用も可能である。

本発明の除草剤組成物の施用は、湛水直播では播種の3日前から7日後、また移植栽培では移植後ないし生育初期に行なうことができ、たとえばタイヌビエ出葉前～1.5葉期の時期に10アール当たり製剤（好みしくは粒剤）として、3～4kg（活性成分量としては90g/10a）で処理すると優れた効果が得られる。

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

1/5000アールワグネルポットに、水田土壤（沖積土壤）を充填し、灌水後、代かきを行い、供試雑草種子および塊茎を播種もしくは移植し、水深0.5cmの湛水状態に保った。1日後、予め浸水処理に付した水稻品種「日本晴」のハトムネ期初に、過酸化カルシウム（カルバー）を粉衣したカルバーコーティング水稻種子10粒と2.5葉に育成した水稻品種「日本晴」稚苗2本を各ポットにそれぞれ水深1cmと2cmに播種および1本植

0	0%の阻害(被害無し)	薬害無し
1	10%の阻害	10%の被害
2	20%の阻害	20%の被害
3	30%の阻害	30%の被害
4	40%の阻害	40%の被害
5	50%の阻害	50%の被害
6	60%の阻害	60%の被害
7	70%の阻害	70%の被害
8	80%の阻害	80%の被害
9	90%の阻害	90%の被害
10	100%の阻害	100%の被害 (完全枯死)

比較例

比較として、ビラゾール誘導体(II-1)と2,4-ビス(エチルアミノ)-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン（シメトリン）との混合物を用いて実施例1と同じ試験を行った。結果を第2表に示す。

実施例2

雑草としてコナギを用い、化合物としてアミン

誘導体(I-1)とピラゾール誘導体(II-2)とを種々の割合で用いて、実施例1と同様の試験を行った。結果を第3表にしめす。この結果から相乗効果の有無を調べる為、チームズ(Tammes)の方法(チームズ、ネザランド・ジャーナル・オブ・プラント・パシロジー(Neth. J. Plant Path.)、第70巻第73~80頁(1964)参照)により解析した。結果を第1図に示す。下方の曲線が、生育抑制率90%の等効果線であり、上方の直線が相加的効果の線である。

化合物	葉量 (g/10a)	除草効果(0~10)						薬害(0~10)	
		ノビエ ルイ ヤツリ	ホタ タマガ カ	コナギ 広葉	その他 カワ	ウリ ヤツリ	ミズガ ヤツリ	カワ ヤツリ	移植苗 直播苗
I-1	60	9	2	10	10	10	1	1	10
	30	5	1	10	9	10	0	0	10
	15	1	0	10	8	6	0	0	8
II-2	240	10	9	10	10	10	9	7	0
	210	9	7	10	10	9	6	6	0
I-1 + II-2	30+210	10	10	10	10	10	10	10	10
	15+210	10	9	10	10	9	7	8	0
I-2 + II-1	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	15+210	10	9	10	10	9	10	10	0

化合物	葉量 (g/10a)	除草効果(0~10)						薬害(0~10)	
		ノビエ ルイ ヤツリ	ホタ タマガ カ	コナギ 広葉	その他 カワ	ウリ ヤツリ	ミズガ ヤツリ	カワ ヤツリ	移植苗 直播苗
I-2	60	4	5	10	10	1	1	10	0
	30	2	3	10	8	10	0	0	0
	15	1	1	9	9	7	0	8	0
II-2	240	10	9	10	10	10	9	7	0
	210	9	7	10	10	9	6	6	0
I-2 + II-1	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	15+210	10	9	10	10	9	7	8	0

第1表(1)

第1表(2)

化合物	葉量 (g/10a)	除草効果(0~10)						薬害(0~10)	
		ノビエ ルイ ヤツリ	ホタ タマガ カ	コナギ 広葉	その他 カワ	ウリ ヤツリ	ミズガ ヤツリ	カワ ヤツリ	移植苗 直播苗
I-1	60	9	2	10	10	10	1	1	10
	30	5	1	10	9	10	0	0	10
	15	1	0	10	8	6	0	0	8
II-2	240	10	9	10	10	10	9	7	0
	210	9	7	10	10	9	6	6	0
I-1 + II-2	30+210	10	10	10	10	10	10	10	0
	15+210	10	9	10	10	9	7	8	0

化合物	葉量 (g/10a)	除草効果(0~10)						薬害(0~10)	
		ノビエ ルイ ヤツリ	ホタ タマガ カ	コナギ 広葉	その他 カワ	ウリ ヤツリ	ミズガ ヤツリ	カワ ヤツリ	移植苗 直播苗
DK-304	60	4	6	10	10	10	4	3	10
	30	2	4	10	10	10	2	1	10
	15	1	1	9	9	10	0	0	8
HY-71	210	10	8	10	10	10	9	7	0
	180	8	7	10	10	9	6	6	0
DK-304 + HY-71	30+180	10	10	10	10	10	10	9	10
	15+180	10	9	10	10	10	10	8	0

第2表

化合物	葉量 (gai/10a)	除草効果(0~10)						薬害(0~10)	
		ノビエ ルイ ヤツリ	ホタ タマガ カ	コナギ 広葉	その他 カワ	ウリ ヤツリ	ミズガ ヤツリ	カワ ヤツリ	移植苗 直播苗
G-3211	30	8	2	10	10	10	1	1	10
	15	2	1	10	10	9	0	0	10
	7.5	1	0	10	6	1	0	0	7
II-1	240	10	9	10	10	9	9	6	0
	210	9	7	10	10	8	6	6	0
G-3211 + II-1	15+210	10	9	10	10	10	10	9	10
	7.5+210	10	8	10	10	9	8	7	0

G-32911(シメトリン): 2,4-ビス(エチルアミノ)-6-メチルチオ-1,3,5トリアジン

第3表

化合物 II-1 (g/10a)	化合物 I-1 (g/10a)					
	100	50	25	12.5	6.25	0
200	10	10	10	10	10	10
100	10	10	10	10	10	9
50	10	10	10	9	9	8
25	8	8	5	5	4	1
12.5	8	6	1	1	1	0
6.25	6	2	0	0	0	-

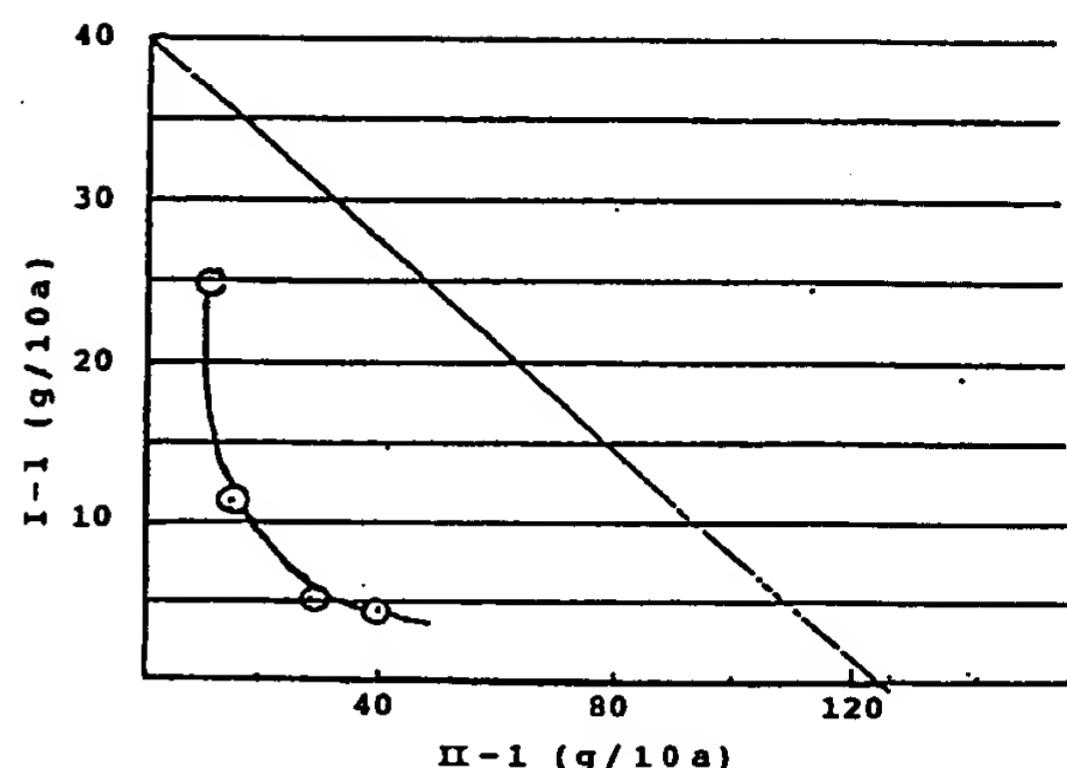
4. 図面の簡単な説明

第1図は、生育抑制率90%の等効果線を示す図である。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 葵 ほか1名

第1図



手続補正書(自発)

特許庁長官殿 昭和62年11月28日

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 272355号



第1図

2. 発明の名称

除草剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市東区城見2丁目1番12号 梅田センタービル

名称 (225) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号

フイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 弁理士(6214)青山 葵(ほか1名)



5. 補正命令の日付 : 自発

6. 補正の対象 : 図面

7. 補正の内容 : 別紙の通り。

特許庁

